

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B2) 平3-77575

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成3年(1991)12月11日

G 11 B 5/85

A

7177-5D

発明の数 4 (全8頁)

⑮ 発明の名称 磁気記録媒体の製法

⑯ 特 願 昭60-19282

⑰ 公 開 昭61-178731

⑱ 出 願 昭60(1985)2月5日

⑲ 昭61(1986)8月11日

⑳ 発 明 者 岩 崎 和 春 茨城県電ヶ崎市佐貫町字立羽589 マンハイムA-806
 ㉑ 出 願 人 新 技 術 事 業 団 東京都千代田区永田町2丁目5番2号
 ㉒ 出 願 人 ソ ニ ー 株 式 会 社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
 ㉓ 代 理 人 弁 理 士 北 村 欣 一 外2名
 ㉔ 審 査 官 相 馬 多 美 子

I

2

⑳ 特許請求の範囲

1 基材面に対し、有機ポリマーと強磁性体とを同時に入射する二元気相析出法において、基材面に対し有機ポリマーの入射ビームを $60^\circ < \phi_1 \leq 90^\circ$ の範囲の任意の入射角 ϕ_1 で入射せしめると同時に強磁性体を該有機ポリマーの入射ビームと重複しない入射ビームで入射せしめて、該基材面に、有機ポリマー/強磁性体の複合薄膜を形成することを特徴とする磁気記録媒体の製法。

2 有機ポリマーと強磁性体の両入射ビームを、同一入射面にとると共に互に対向する方向から基材面に同時入射せしめ且つ該強磁性体の入射ビームの入射角 ϕ_2 を $0^\circ \leq \phi_2 \leq 90^\circ$ とし、該基材面に、有機ポリマー/強磁性体の垂直磁気異方性を有する複合薄膜を形成することを特徴とする磁気記録媒体の製法。

3 有機ポリマーと強磁性体の両入射ビームを、互いに直交する入射面にとると共に、互いに交差する方向から基材面に同時入射せしめ且つ該強磁性体の入射ビームの入射角 ϕ_3 を $0^\circ \leq \phi_3 \leq 90^\circ$ とし、該基材面に有機ポリマー/強磁性体の垂直磁気異方性を有する複合薄膜を形成することを特徴とする磁気記録媒体の製法。

4 有機ポリマーと強磁性体の両入射ビームを、同じ側の同一入射面内又はその略近傍の入射面内にとると共に同じ側の方向から基材面に同時入射せしめ且つ該強磁性体の入射ビームの入射角 ϕ_4

を $0^\circ < \phi_4 \leq 90^\circ$ とすることを特徴とする有機ポリマー/強磁性体の面内磁気異方性を有する複合薄膜を形成することを特徴とする磁気記録媒体の製法。

5 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は磁気記録媒体の製法に関し、特に多元同時気相析出法によつて、薄膜磁性層を形成する磁気記録媒体の製法に関する。

10 (従来の技術)

従来の磁気記録媒体としては、広く利用されてきたいわゆる塗布型記録媒体がある。これは、針状磁性粉末と有機バインダーを有機溶剤中で混練し、磁性粉末を良く分散せしめた磁性塗料を作り、これを、非磁性基体に塗布し、磁気配向を施こしたのち、乾燥して作製するものである。

最近では、高密度記録の要求とともに実用化されつつある強磁性金属薄膜媒体が挙げられる。これは、湿式メッキ技術あるいは、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリングなどの真空技術によつて非磁性基体上に強磁性金属薄膜を形成させる方法である。金属薄膜記録媒体ではCo、Fe、Ni磁性層を主体としたいいわゆる蒸着型長手磁気記録媒体、さらには、主としてCo-Cr磁性層を利用したいいわゆる垂直磁気記録媒体が代表的なものである。

さらに、この金属薄膜記録媒体の改良を目的と

(2)

特公 平 3-77575

3

4

して、金属薄膜磁性層上に、保護層や潤滑層を形成するために有機ポリマーを析出する方法もある。あるいは、ペーパードポジション法によって強磁性体とポリマーや有機物滑剤を支持体上に同時析出させ、磁気記録層を形成する方法（特開昭50-123304、特開昭56-7237）も報告されている。

広く利用されてきた塗布型磁気記録媒体においては、近年の磁気記録媒体の高密度化にともなう、針状金属磁性粉末の出現などによって高性能化への改良が達成されてきたが、飽和磁束密度と再生出力の限界のために薄膜化が困難でありその記録密度の向上にも限界がある。そのために高密度磁気記録用媒体としては、不十分であることが明確になった。

その上、塗布型媒体の製造工程は複雑であり、製造に不可欠な有機溶剤の溶剤回収や磁性粉末、有機薬剤の取り扱い等のための製造設備、公害防止設備は巨大で多大の費用を要するという欠点を有する。

いわゆる蒸着型磁気テープに代表される強磁性金属薄膜媒体においては、磁性層内に非磁性物質を含まないことが飽和磁束密度を高くでき、高密度記録化にともなう薄膜化を可能とするために、記録密度の高密度化を達成できる。しかし、非磁性基体上への強磁性薄膜の付着強度が弱いために、記録媒体は、高速走行の際、磁気ヘッドあるいはドラムなどの走行システムによって損傷、はく離などの機械的劣化を生じる。さらに、磁性層の耐環境安定性が劣るために、腐食などを生じる。このように、機械的耐久性と化学的耐食性において、欠点を有するために記録媒体としては、実用化が難しい。この欠点を改良する目的でおこなわれる金属薄膜磁性層上に有機ポリマーを析出させ保護層を形成させる方法においては、比較的、厚さを有する保護層によって、記録再生時におけるSpacing lossを生じ、記録再生の劣化を招くという欠点を有する。また、特開昭50-123304、特開昭56-7237に述べられているペーパードポジション法による面内長手磁気記録媒体の製法において、基体に対して、ポリマーの入射ビームが特に、高入射角の斜方入射とはならないために、形成された強磁性体/ポリマー複合膜は、その膜構造に由来する形状磁気異方性の寄与が小

さく、その結果、面内の磁気異方性が弱まり、長手方向の角形比、抗磁力が小さくなる。これが再生出力、感度の低下を招き、実用の磁気記録媒体としては、適当ではない。

5 本発明に至る過程で、基体に対するポリマーの入射ビームの入射角が重要であることが判明した。すなわち、磁気記録媒体の作製においては、ポリマー入射ビームは高入射角の斜方入射であることが不可欠である。これが複合膜に大きな磁気異方性を付与し、有用な磁気特性を有する薄膜媒体を可能にさせる。逆に、前述の製法（特開昭50-123304、特開昭56-7237）のように、ポリマーの入射ビームが低入射角の斜方入射あるいは、入射角0°の垂直入射の場合には複合膜の磁気異方性は小さく、磁気記録媒体として有用な磁気特性を有しないために適当ではない。

（発明が解決しようとする問題点）

上記従来の製法では、機械的耐久性や、化学的耐食性を改善しながら、同時に充分満足な磁気特性を有する磁気記録媒体を提供することはできなかった。すなわち従来の同時蒸着法によつては、形状磁気異方性による磁気特性への寄与の小さいポリマー複合膜が形成され、抗磁力、角形比が小さかった。従つて、このような磁気記録媒体は再生出力および感度が充分でなく実用的ではなかった。

（問題点を解決するための手段）

本発明は前記従来の問題点を解決した磁気記録媒体の製法を提供するものであつて、基材面に対し、有機ポリマーと強磁性体とを、同時に入射する二元気相析出法において、基材面に対し有機ポリマーの入射ビームを $60^\circ < \phi_1 \leq 90^\circ$ の範囲の任意の入射角 ϕ_1 で入射せしめると同時に、強磁性体を該有機ポリマーの入射ビームと重複しない入射ビームで入射せしめて該基材面に有機ポリマー/強磁性体の複合薄膜を形成することを特徴とする磁気記録媒体の製法である。

（実施例）

次に図面を参照しながら本発明を詳細に説明する。

第1図は本発明の製法を説明するための模式図である。図中1は基材を示し、本発明ではこの基材上に有機ポリマーと強磁性体を二元同時気相析出法によつて、磁性層を形成する。ここで説明の

(3)

特公 平 3-77575

5

ために、図示の様に、座標軸を設定する。すなわち基材表面上に互いに直交するX軸およびY軸を設定し、これらの軸の交点Oをとつて、基材表面に垂直にZ軸を設定する。なおX'、Y'はそれぞれX軸、Y軸の負側である。

本発明ではたとえば図示のA方向から有機ポリマーを高入射角で基材上に入射させ、上記A方向とは異なる方向から強磁性体を基材上に同時に入射させる。

ここで有機ポリマーの入射角 ϕ_1 は、OZ軸から有機ポリマーの入射ビームのA方向までの角度であり、この入射角 ϕ_1 は $60^\circ < \phi_1 \leq 90^\circ$ とすることが本発明の特徴である。

有機ポリマーと同時に基材上に入射される強磁性体の入射方向は上記高入射角で入射される有機ポリマーと重ならない任意の方向から入射される。

強磁性体の入射方向を有機ポリマーの入射方向に対して、所定の関係に選定することによつて、この二元同時気相析出法によつて形成される複合磁性層の磁気異方性の向きを任意にコントロールすることが可能である。

後述する実施例の説明の中でも詳細に示すが、たとえば第1図でOX、OZ軸で形成される平面P内にあるA方向から入射される有機ポリマーと同時に、強磁性体をOX'、OZ軸で形成される平面P'内にあるB方向から入射させた場合、すなわち有機ポリマーの入射方向を含んだ基材に垂直な面内にあつて有機ポリマーに向きあう様に強磁性体を入射させた場合は、形成された磁性層は基材面に垂直な方向に磁気異方性を有している。また同様な有機ポリマーの入射に対して、OY'、OZ軸に形成される平面内の一方向、すなわち図示C方向から強磁性体を入射させた場合も、得られる磁性層は基材面に垂直に異方性を有している。一方有機ポリマーの入射方向Aを追いかける様に図示P面内のDの方向から強磁性体を入射させた場合は、得られた磁性層はその面内に磁気異方性を有している。

これらのことより本発明において、垂直磁気異方性および面内磁気異方性を有する磁性層を選択的に形成する一般的条件は次の様になる。前述の様にOX、OZによつて形成される有機ポリマーの入射方向Aを含む平面Pを考える。この平面Pを

6

OZ軸のまわりにOX方向から $\pm 45^\circ$ それぞれ回転して得られる領域をMとしよう。一般に、この領域M以外から強磁性体入射ビームを入射させる場合は垂直磁気異方性の磁性層が得られ、この場合、強磁性体の基材に対する入射角 ϕ_2 は $0^\circ \leq \phi_2 \leq 90^\circ$ である。面内磁気異方性の磁性層を得るための強磁性体の入射ビームは、上記領域M内に存在する。

磁気異方性膜を得るには、有機ポリマーの入射角 ϕ_1 は $60^\circ < \phi_1 \leq 90^\circ$ であるが入射角が 80° を超える場合は蒸着効率が悪くなるので、磁気特性上は異方性膜を得られるものの生産上は $60^\circ < \phi_1 \leq 80^\circ$ であるのがより好ましい。

また有機ポリマーは複数方向から、入射させてもかまわない。ただし、複数の有機ポリマーの入射ビームのいずれも、前述の高入射角の条件を満足している必要があり、強磁性体の入射方向との関係は、複数の有機ポリマーの入射ビームの強度と方向を考慮したベクトルの合成方向との関係で考えればよい。

上記の本発明の製法によれば、膜中の強磁性体粒子は、有機ポリマー内に固定されているため、化学的耐食性或は基材への付着強度が強く、機械的耐久性ともすぐれた磁気記録媒体が得られる。

茲で、有機ポリマーとは、有機重合体、即ち合成樹脂重合体の他、これらの重合体を重合により生成する重合性のモノマー、オリゴマーを含む。例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヘキサシオールジアクリレート、ネオペンケルグリコールジアクリレート、メチル α -クロロアクリレート、トリメチロールプロパントアクリレート、ジペンタオールヘキサアクリレート、トリメチロールプロパントリジエチレングリコールアクリレート、ウレタンアクリレートなどのアクリル系モノマー或はオリゴマーなど紫外線、電子線硬化型樹脂、或は、ポリテトラフロロエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリパラキシレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、トリフロロクロロエチレン、アリルトリフロロアセチレン、アジピン酸—ヘキサメチレンジアミンオリゴマー、シリコーン油などである。

強磁性体の材料としては、Co、Fe、Niなどの

(4)

特公 平 3-77575

7

8

強磁性金属単体、或はCo-Fe、Co-Ni、Fe-Ni、Co-Fe-Ni、Co-Cu、Co-Au、Co-Cr、Co-Mn、Co-V、Co-Pt、Fe-Cu、Fe-Au、Fe-Mn、Fe-Cr、Fe-Si、Ni-Cu、Co-希土類金属、Fe-希土類金属、Mn-Bi、Mn-Sb、Mn-Alなどの磁性合金、或は Fe_3O_4 、Baフェライト、Srフェライトなどのフェライト磁性化合物、および Fe_4N 、 Fe_3N などの強磁性化合物などである。

基材としては、非磁性材料であり、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリ塩化ビニル、三酸化セルロース、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレートなどのプラスチック材、或はガラス、セラミックス、などの無機材、Al、Al-Mg、Cu、シリコンウエハーなどの金属材料などであり、その形状は、フィルム、シート、テープ、ディスク、ドラムなど使用目的に応じて任意選択される。

尚、本発明は、上記の有機ポリマー/強磁性体の2成分系複合膜の作成が典型例であるが、必要に応じて、例えば第3成分として、潤滑剤、帯電防止剤等の添加物質を同時析出法により混合させてもよい。次に本発明の2元同時気相析出法で上記の2成分系複合薄膜を製造する実施例を第2図につき説明する。

図面で10は処理装置の真空処理容器、ベルジヤーを示し、該ベルジヤー10は、その1側面の開口11を通じ高真空排気用真空ポンプ（図示しない）に接続されている。その内部上方に基材1を水平に下面に向け保持した保持部材12を配した。上記の構成は、従来と変りないが、本発明によれば、有機ポリマーAを収容したるつば抵抗加熱式の加熱蒸発用容器13をその入射ビームaが該基材1面の法線に対し、例えば80°の入射角 ϕ_1 となるようにその中心軸を傾斜させてその基材1の一端の斜め下方に配置する1方強磁性体Bを収容した電子銃（図示しない）加熱式の加熱蒸発用容器14をその他端の斜め下方に、その入射ビームbの入射角 ϕ_2 が該基材1面の法線に対し30°となるように配置し、両入射ビームa、bを該基材1面の1点に合致させて同時入射し垂直磁気異方性を有するこれらの複合薄膜が得られるようにした。上記加熱蒸発用の加熱方式は上記に限定されない。

尚、基板1を、任意に冷却及び加熱ができるように、その付属設備を設けることができる。而して析出すべき有機ポリマーの種類に応じ、基材を適宜の温度に設定できるようにすることが好ましい。本発明の2元同時気相析出法は、上記の真空蒸着法に限定されるものではなく、真空中において、析出させる強磁性体及び有機ポリマーを蒸気或はイオン化した蒸気として基材面上に析出できる方法であればどのような方式でも本発明の目的とする前記複合膜を作成できる。真空蒸着法以外の方法としては、例えば、スパッタリング法（イオンビームスパッタリング法）や、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法などが挙げられる。又、上記は、基材を固定設置した状態でこれに上記両材料を析出させる場合に示したが、これをドラムやディスクで回転状態において、又テープ長手方向に、水平に或は傾斜させて連続移動させる状態においてこれに両材料を析出させるようにすることも可能である。

次に、上記の装置を使用して具体的に本発明の磁気記録媒体を製造する方法につき説明する。

実施例 1

前記装置のベルジヤー10内の基材1としてアルミニウムディスクを使用し、該基材温度は、保持部材12に通した冷媒により-180°Cの一定に冷却制御した。有機ポリマーAとしてはポリエチレンテレフタレートを使用し、強磁性体BとしてCoを使用した。該基材1面に対する該有機ポリマーAの入射ビームaの入射角 ϕ_1 を80°とし該磁性体Bの入射ビームbの入射角 ϕ_2 を32°とした。真空蒸着中の真空度は 4.0×10^{-6} Torrとして両材料A、Bの入射ビームを該基材1面に、同一入射面内で互に対向する方向から同時入射させこれら2成分系の厚さ1000Åの複合薄膜を析出形成した。このようにして作成した磁気ディスクの該複合薄膜の膜面法線方向の磁気特性は、下記表1に示す通りであった。

表 1

飽和磁束密度 $4\pi Ms$	抗磁力 $H_c(\perp)$	角形比 (M_r^*/Ms) \perp
3200 Gauss	1000 Oe	0.93

上記表から明らかなように、複合膜は、良好な

(5)

特公 平 3-77575

9

10

垂直異方性媒体を示した。この複合膜の断面構造を透過型電子顕微鏡で観察したところ、第3図の添付写真に示す通り基板に対して垂直方向にポリエチレンテレフタレート/Coの複合したカラム2が成長しているのが判明した。

実施例 2

実施例1と略同様な方法で、ポリエチレンテレフタレート/Coの垂直磁気異方性を有する複合膜を形成した。但し、基材として、ポリイミドフィルムを使用し、基板温度は室温とした。真空蒸着中の真空度は 5.0×10^{-6} Torrとした。析出形成した複合膜の厚さは7000 Åとした。得られた複合薄膜の膜面法線方向の磁気特性は下記表2に示す通りであった。

表 2

飽和磁束密度 $4\pi M_s$	抗磁力 $H_c(\perp)$	角形比 $(M_r^*/M_s)\perp$
5000 Gauss	750 Oe	0.87

実施例 3

基材の材料、その温度、有機ポリマーの材料、強磁性体の材料および有機ポリマーの位置、その入射ビームの入射角 ϕ_1 は実施例1と同一としたが、強磁性体の入射ビームは前記ポリエチレンテレフタレートの入射ビームの入射面に対して直交する入射面内に位置させ且つその入射角 ϕ_2 は 33° とした。真空蒸着中の真空度は 3.0×10^{-6} Torrとした。かくして該基材面に同時析出された複合薄膜が形成され、その膜厚は8500 Åであった。この複合膜の膜面法線方向の磁気特性は、下記表3に示す通りであった。

表 3

飽和磁束密度 $4\pi M_s$	抗磁力 $H_c(\perp)$	角形比 $(M_r^*/M_s)\perp$
4700 Gauss	800 Oe	0.87

上記表から明らかなように、該膜は、垂直異方性媒体を示した。

実施例 4

基材の材料、その温度、有機ポリマー及び強磁性体の材料さらに、有機ポリマーの位置及びその入射ビームの入射角 ϕ_1 は実施例1と同一とした。

但し、強磁性体の位置は、有機ポリマーと同じ側に置き且つその入射ビームを該有機ポリマーの入射ビームの属する入射面内に存せしめ且つその入射角 ϕ_2 を 68° とした。真空蒸着中の真空度は、 5.5×10^{-6} とした。その両材料の同時析出によって形成した複合膜の膜厚は、4500 Åであった。このようにして得られたポリエチレンテレフタレート/Coの複合膜の膜面長手方向の磁気特性は、下記表4に示す通りであった。

表 4

飽和磁束密度 $4\pi M_s$	抗磁力 H_c	角形比 (M_r^*/M_s)
9800 Gauss	800 Oe	0.75

上記表4から明らかなように、その複合膜は、面内長手異方性媒体を示した。

実施例 5

有機ポリマーとしてポリテトラフロロエチレンを使用し、真空度 4.5×10^{-6} Torrとした以外は、実施例1と同様な方法で、ポリテトラフロロエチレン/Coの複合膜を形成した。その膜厚は、8700 Åであった。

その複合膜の膜面法線方向の磁気特性は下記表5に示す通りであった。

表 5

飽和磁束密度 $4\pi M_s$	抗磁力 $H_c(\perp)$	角形比 $(M_r^*/M_s)\perp$
5000 Gauss	850	0.90

上記表から明らかなように、該複合膜は、良好な垂直異方性媒体を示した。

次に、本発明の有機ポリマーの入射角 ϕ_1 を $60^\circ < \phi_1 \leq 90^\circ$ の範囲に限定する意義を次の比較実験例により更に明らかにする。

比較実験例

基材の材料、その温度、有機ポリマーおよび強磁性体の材料を実施例1と同一とし、しかもこの両入射ビームの入射面と入射方向の配置、および強磁性体の入射ビームの入射角 ϕ_2 、さらに真空蒸着中の真空度も実施例1と同一としたが、有機ポリマー、即ちポリエチレンテレフタレートの入射ビームの入射角 ϕ_1 は、 $0 \leq \phi_1 \leq 80^\circ$ の範囲で

(6)

特公 平 3-77575

11

12

種々変えて膜厚8000~10000Å及び飽和磁束密度3000~4000ガウスの範囲の各種の複合膜を基材面上に作成し、その夫々の膜面法線方向の抗磁力 H_{cl} 並に角形比を測定した。その結果を第4図に示す。全図から明らかなように、有機ポリマーの入射ビームの入射角 ϕ_1 が60°以下の場合には、その抗磁力が急激に減少し而も角形比も著しく劣るなど複合膜の垂直磁気異方性が激減する。従つて、これを換言するに、有機ポリマーの入射角 ϕ_1 を $0 \leq \phi_1 \leq 60^\circ$ の範囲の低入射角とすることは、磁気異方性の増大に有効でない。これに対し、本発明の特徴とするその入射角 ϕ_1 を60°を超える高入射角とするとときは、抗磁力の急造、角形比の著しい改善をなし得ることが分る。

尚、上記実施例の本発明の方法でつくられた有機ポリマー/強磁性体の複合膜からなる磁気記録媒体は、必要に応じ、該膜に重合開始剤を作用させて熱重合させるか、紫外線或は電子線重合させて複合膜の有機ポリマーの高分子化を行ない硬化せしめるようにしてもよい。

このように本発明によるときは、有機ポリマーと強磁性体の複合膜から成る磁気記録媒体を基材面上に作成するに当り、特に、該有機ポリマーの

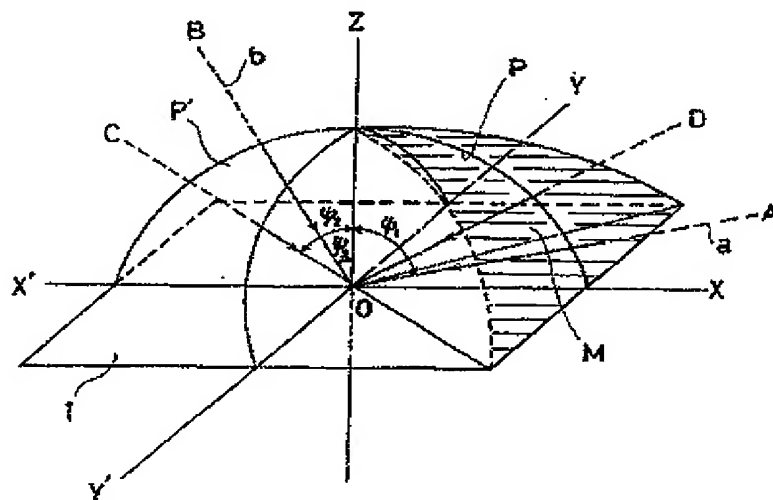
入射ビームの入射角を $60^\circ < \phi_1 \leq 90^\circ$ の範囲内で設定し、しかも強磁性体の入射ビームを、任意に設定された該有機ポリマーの入射ビームと重複しないように、任意の入射面および入射角に設定し、基材面に同時入射せしめるようにしたので、大きな磁気異方性および、高い抗磁力と著しく改善された角形比をもつ垂直又は面内磁気異方性を有する複合膜からなる高密度磁気記録媒体が得られる。しかも、磁気記録層は有機ポリマーと強磁性体が複合化されているために、すぐれた機械的耐久性、化学的耐食性を兼ね備えた磁気記録媒体を実現できる。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の製法を模式的に説明する。斜視図、第2図は、本発明実施の1例の製造装置の載断側面図、第3図は製品の1部の断面図を示す電子顕微鏡写真、第4図は、膜面法線方向の磁気特性の有機ポリマーの入射角の変化による影響を示す関係特性曲線図を示す。

1……基材、A……有機ポリマー、a……入射ビーム、B……強磁性体、b……入射ビーム、10……真空処理容器。

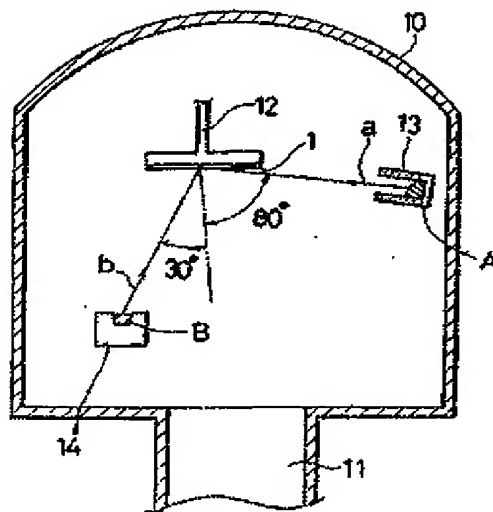
第1図



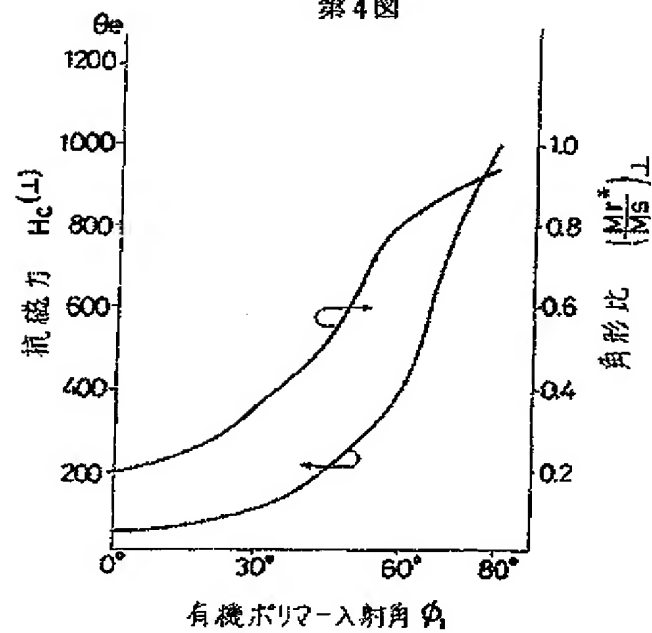
(7)

特公 平 3-77575

第2図



第4図

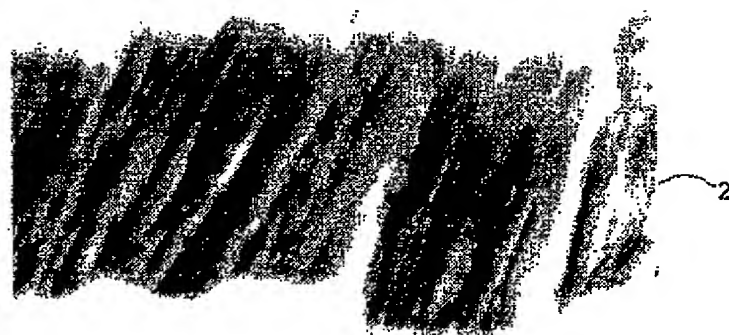


(8)

特公 平 3-77575

第 3 図

× 50000 倍



Co/ ポリエチレンテレフタレート 複合膜の断面透過像

